

【特許請求の範囲】

【請求項1】通気性の微細多孔体に、溶剤に可溶なフッ素樹脂膜を複合した酸素透過性複合膜。

【請求項2】通気性の微細多孔体が、フッ素樹脂系多孔体、ポリオレフィン系多孔体、ポリエーテルスルホン系多孔体からなる群から選ばれた微細多孔体のうちの1つを主体とする請求項1記載の酸素透過性複合膜。

【請求項3】酸素を活物質とするガス拡散電極と、外気に通じる空気取り入れ孔を有する電池容器を備え、前記ガス拡散電極の空気取り入れ側と前記電池容器の内面との間に、通気性の微細多孔体に、溶剤に可溶なフッ素樹脂膜を複合した酸素透過性複合膜を介在させた電池。

【請求項4】酸素透過性複合膜を、空気取り入れ孔を有する電池容器の内面に当接し、前記酸素透過性複合膜の通気性の微細多孔体側を、直接ガス拡散電極に接触した請求項3記載の電池。

【請求項5】酸素透過性複合膜を、空気取り入れ孔を有する電池容器の内面に当接し、前記酸素透過性複合膜の溶剤に可溶なフッ素樹脂膜側を、直接ガス拡散電極に接触した請求項3記載の電池。

【請求項6】酸素透過性複合膜を、通気性の微細多孔体の両面に溶剤に可溶なフッ素樹脂膜を複合して構成した請求項3記載の電池。

【請求項7】通気性の微細多孔体が、フッ素樹脂系多孔体、ポリオレフィン系多孔体、ポリエーテルスルホン系多孔体からなる群から選ばれた微細多孔体のうちの1つを主体とする請求項3、4、5または6記載の電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、酸素透過性膜およびその酸素透過性膜によって捕集される酸素を活物質に用いるガス拡散電極を備える電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術】ガス拡散電極を備え、酸素を活物質とする電池としては、空気電池、燃料電池などがある。そしてその電解質には、アルカリ性、中性、酸性の液体かまたは固体の電解質が使用される。

【0003】とくに、液体を電解質として使用する電池においては、ガス拡散電極（酸素極）より、内部の電解液の蒸気圧に応じて水蒸気の出入りがあり、電池内電解液の濃度変化、体積変化が起こり、これが電池諸特性に影響を与えていた。ボタン形電池を例にとり、図2を参考して以下にその状況を説明する。

【0004】図2において、1は酸素極（空気極）、2はガスは透過し拡散性はあるが、液体の透過は阻止するポリテトラフルオロエチレン製多孔質の撥水膜、3は外部からの空気取り入れ孔、4は酸素極1の支持と空気の拡散を行う多孔膜、5、6は共にセパレータで水酸化カリウム水溶液と汞化亜鉛粉末との混合体からなる負極7と酸性極1との間に介在されるものである。8は負極容

器、9は絶縁ガスケット、10は前記空気取り入れ孔3を設けた正極容器である。そして一般にアルカリ電解液には水酸化カリウム水溶液を使用し、その濃度は30乃至35%である。このため、相対湿度が47乃至59%より高いと、外部の湿気を取り込み電解液濃度の低下と体積膨脹とが起こり、放電性能の低下、電解液の漏液を生じていた。一方、相対湿度が47乃至59%より低い場合には電解液の蒸発が起こり、内部抵抗の増大や放電性能の低下をもたらしていた。したがって、環境雰囲気によって著しい影響を受けやすいため長期保存後の特性に問題があり、空気電池や燃料電池はある特定の分野に使用されるにとどまり、汎用化には問題があった。

【0005】この課題を解決するために、従来例えれば、空気孔周辺の一部に電解液と反応する物質を挿入し、電池外部への電解液漏出を防止したり、あるいは紙または不織布などの電解液吸収材を設けて、電池外部への電解液漏出を防止すること、さらには空気孔を極端に小さくして酸素の供給量を制限してまでも、水蒸気や炭酸ガスの電池内部への侵入を防止するなどの提案がなされている。しかし、いづれの手段も漏液防止や放電性能、とくに長期間での性能に大きな課題を残していた。これらの主要原因是空気中の水蒸気の電池内への侵入による電解液の希釈と体積膨脹、および炭酸ガスの侵入による炭酸塩の生成に基づく放電反応の阻害と空気流通経路の閉塞によるもので、外気が低湿の場合には逆に電解液中の水分の蒸発が性能低下の原因となっていた。この原因を取り除くため、水蒸気や炭酸ガスの透過を抑制し、選択的に酸素を優先して透過する膜、例えばポリシロキサン系の無孔性の均質な薄膜や金属酸化物、あるいは金属原子を含有する有機化合物の薄膜と適宜な多孔質膜とを一体化させた膜を介して空気を酸素極に供給する手段が提案されていた。しかしながら、上記目的に沿って、充分に有効な酸素ガスを透過し、水蒸気、炭酸ガスの透過を阻止することが充分な膜がないことから、結局このような膜を使用した電池では、満足な放電性能が得られず、長期の使用や貯蔵に耐えられないという問題点があった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明が解決しようとする課題は、従来には、大気中の水蒸気や炭酸ガスの透過を抑制し、かつ酸素ガスはよく透過する機能をもった酸素透過性膜が提供できなかつたという点である。

【0007】従って、酸素透過性膜を使用しようとする電池では貯蔵性、長期使用における性能が充分でなく、低負荷から高負荷に至る放電条件で満足な放電性能が得られなかつたという点である。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明は、大気中の水蒸気や炭酸ガスの透過を抑制し、大気中の酸素ガスはよく透過する機能をもつ酸素透過性膜を提供するために、通気性の微細多孔体に、溶剤に可溶なフッ素樹脂膜を複合

したものである。そしてこの酸素透過性複合膜を、電池容器に設けた空気取り入れ孔の内面と、電池内部のガス拡散電極との間に介在させることにより、優れた電池を提供したものである。

【0009】

【作用】一般にフッ素系高分子は酸素との親和性および撥水性に富み、しかも一般の高分子物質のなかでも耐アルカリ性に優れている。しかしながら、フッ素系高分子は化学的に安定なため溶剤に不溶で、塗布法やスピノータ法などの薄膜形成には用いられていなかった。近年、フッ素系溶剤に可溶で、しかも薄膜形成の容易なフッ素樹脂が得られるようになった。上述のように本発明は、フッ素樹脂の溶剤に可溶なことと、フッ素樹脂の酸素親和性、撥水性、耐アルカリ性に優れていることに着目し、通気性の多孔体例えは多孔性高分子物質膜に塗布によりフッ素樹脂を複合させたものである。従って良好な酸素透過速度と、水蒸気や炭酸ガスを大気から遮断する効果とともに満足すべき状態に保ち、電池に使用した場合実用的な電池に要求される高負荷放電性能と、高湿度や低湿度の雰囲気下で長時間放電した場合の性質とともに満足することとなる。

【0010】

【実施例】以下に本発明の実施例を示す。

【0011】フッソ樹脂系多孔質膜に溶剤可溶型フッ素*

	希釈の程度	酸素透過速度	水蒸気透過速度	分離比
比較例1	—	7.0×10^{-2}	7.0×10^{-2}	1.0
実施例1	原液	1.0×10^{-4}	6.3×10^{-5}	1.6
実施例2	1/2	2.3×10^{-4}	1.2×10^{-5}	1.9
実施例3	1/3	4.5×10^{-4}	1.9×10^{-4}	2.4
実施例4	1/4	7.1×10^{-4}	2.7×10^{-4}	2.6
実施例5	1/5	8.6×10^{-4}	3.8×10^{-4}	2.3
実施例6	1/6	1.4×10^{-3}	6.0×10^{-4}	2.3

単位: ml(STP)/cm²·cmHg·sec

【0017】以上のように本発明の実施例によれば、溶剤に可溶なフッ素樹脂を多孔性高分子膜に塗布した複合膜を作製することにより、電池用としての酸素透過性能と同時に、水蒸気を大気から遮断する効果もともに有する膜を得ることができる。なお、実施例ではフッ素樹脂系多孔質膜を用いた場合について示したが、ポリオレフイン系多孔質膜またはポリエーテルスルホン系多孔質膜を用いた場合でも本発明の効果は変わらないことを確認した。さらに、乾燥温度として常温からパーフルオロ溶媒の沸点(100°C)までであればいずれの温度であっても同一の効果が得られた。

*樹脂〔商品名: サイトップ、旭硝子(株)製、5wt%溶液(溶媒の沸点100°C)〕のパーフルオロ溶液を塗布し、乾燥させた膜を実施例1とする。

【0012】上記実施例において溶剤可溶型フッ素樹脂のパーフルオロ溶液をパーフルオロ溶媒で2分の1に希釈した溶液を塗布したものを実施例2、希釈を3分の1としたものを実施例3、4分の1としたものを実施例4、5分の1としたものを実施例5及び6分の1としたものを実施例6とする。

10 【0013】比較例1

フッ素樹脂系多孔質膜のみを用いたものを比較例1とする。

【0014】以上の実施例1~6までの3種類の複合膜と比較例1の膜の酸素透過速度を差圧式ガス透過率測定装置〔柳本製作所(株)製、GTR-10XD〕を用いて測定し、水蒸気の透過速度をJIS-Z2008に準じたカップ法により測定した。

【0015】以上の結果を(表1)に示した。なお、表中の酸素透過速度は膜の酸素透過性を示し、分離比

20 [(酸素の透過速度)/(水蒸気の透過速度)]は水蒸気に対する酸素の選択透過性を示すものである。

【0016】

【表1】

40 【0018】また、本発明の効果を確認するために、実施例1~6で作製した複合膜を使用した電池と、複合膜を使用していない電池(比較例1)を試作し、評価、検討した。実施例においては試験の便宜上、ボタン形電池を構成した。まず、複合膜を使用していない比較例1の場合は前記した図2と全く同一に構成した。本発明の実施例である複合膜を使用した電池も図2とほぼ同様であり、図1に示すようにポリテトラフルオロエチレン製多孔膜2と酸素の拡散を行う多孔膜4との間にそれぞれの実施例の複合膜11が介在した構成としたものである。試作した電池の寸法は直径11.6mm、総高5.4mmであ

り、比較的高負荷 (75Ω) で 20°C 、常温 (60% RH) での連続放電により電池内への空気中の酸素の取り込み速度の充足性を評価し、比較的低負荷 ($3\text{k}\Omega$) で 20°C 、高湿度 (90% RH)、および低湿度 (20% RH) での長期間連続放電により、長期の放電期間中ににおける雰囲気からの水蒸気の電池内への取り込みや電池 *

*内の水分の蒸発、及び炭酸ガスの取り込みなど電池性能への影響度を評価した。(表2)に試作電池の内訳を示す。

【0019】

【表2】

試験項目	常温・高負荷試験		高湿・低負荷試験		高湿・低負荷試験	
	放電時間 (hr)	平均作動電圧(V)	放電時間 (hr)	重量変化 (mg)	放電時間 (hr)	重量変化 (mg)
比較例1	15.2	1.17	250	+105	230	-120
実施例1	15.3	1.15	1150	+5	1170	-7
実施例2	15.4	1.17	1170	+7	1160	-8
実施例3	15.2	1.16	1130	+6	1150	-6
実施例4	15.5	1.17	1140	+12	1170	-10
実施例5	15.2	1.17	1170	+10	1160	-11
実施例6	15.3	1.16	1150	+17	1140	-16

【0020】(表2)において放電終止電圧はいずれも 0.9V であり、重量変化は放電試験前後の増減を示しており、主として放電中の水分の取り込み、あるいは蒸発の多少を示唆する数値である。これらの電池の特性を複合膜を使用していない比較例1と対比すると最も端的に本発明の効果が優れていることがわかる。まず 20°C 、常温での高負荷試験では放電時間が短く、水分の取り込みや蒸発の影響や炭酸ガスの影響が少ないので、電池の性能は酸素の供給速度が十分であれば水分や炭酸ガスの透過阻止はあまり考慮する必要がない。したがって、このような条件では比較例1でも本発明の実施例と変わらぬ特性が得られる。

【0021】しかし低負荷放電の場合は放電時間が長く、しかも外気が高湿度あるいは低湿度の場合には酸素の供給速度よりも水分や炭酸ガス、特に水分の透過防止が優れた電池特性を得るために重要となり、水分や炭酸ガスの透過阻止機能をもたない比較例1の電池は水分の枯渇、あるいは水分の過剰取り入れによる漏液による空気孔の閉塞などにより、放電途中で電圧が低下し、高負荷試験で得られた放電容量の一部分に相当する容量が得られるに過ぎない。また、放電途中での漏液は実用面で致命的な問題であることはいうまでもない。これに対し、実施例1～6はきわめて優れた性能を示し、これらは高負荷試験の放電容量とほぼ等しい容量が得られている。これらの傾向は試験雰囲気が高湿度、低湿度、いずれの場合とも同様である。このことは、実施例の場合、複合膜の水分の透過阻止効果が十分に発揮されているこ

とを示している。

【0022】以上を総合して、多孔性高分子膜に溶剤に可溶なフッ素樹脂を塗布した酸素透過性複合膜を用いた試作電池は、高負荷特性、低負荷特性とも優れ、外部雰囲気の変化に対しても良好であり、優れた電池を提供できることが結論できる。なお、実施例では複合膜が空気取り入れ孔側に当接された場合について示したが、逆にガス拡散電極側に当接させた場合でもまたその両者を兼ねた場合でもほぼ同一の結果となることを確認している。また、本発明の複合膜を上記実施例では電池容器との間に空気拡散用の多孔膜4を介して設置したが、本発明の複合膜の機械的強度が十分な場合は、前記空気拡散用の多孔膜4を除いても電池特性の差異はない。さらに、上記実施例では本発明の複合膜を酸素極との間に酸素極を支持する多孔膜を介して設置したが、酸素極の強度が十分であれば前記支持用多孔膜は不要にでき、その場合にも電池特性は変わらない。また、塩化アンモニウム、塩化亜鉛などの中性塩水溶液を電解液に用いた空気亜鉛電池に対しても、実施例で示したアルカリ性の電解液に用いた電池と同様の効果があることも確認しており、実施例と同様の理由で本発明の作用を説明できる。

【0023】

【発明の効果】以上のように本発明は、通気性の多孔体例えば多孔性高分子膜に可溶なフッ素樹脂を塗布することにより、電池用としての酸素透過能と同時に、水蒸気を大気から遮断する効果もともに有する優れた酸素透過性複合膜を実現できるものである。以上の説明で明らか

75
(2)

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-62687

(43)公開日 平成5年(1993)3月12日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
H 01 M 4/86	M	7308-4K		
B 01 D 71/32		8822-4D		
H 01 M 8/10		9062-4K		

審査請求 未請求 請求項の数7(全5頁)

(21)出願番号	特願平3-225513	(71)出願人	000005821
(22)出願日	平成3年(1991)9月5日		松下電器産業株式会社 大阪府門真市大字門真1006番地
		(72)発明者	野矢 重人 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器 産業株式会社内
		(72)発明者	小川 昌彦 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器 産業株式会社内
		(72)発明者	江田 信夫 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器 産業株式会社内
		(74)代理人	弁理士 栗野 重孝

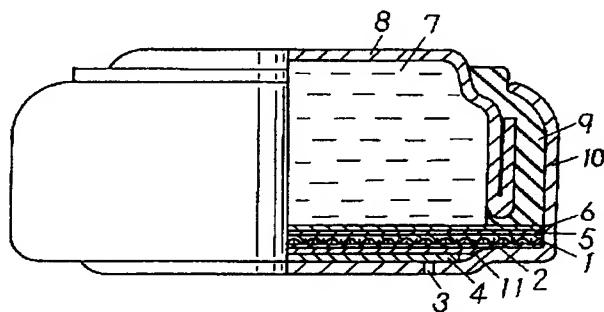
(54)【発明の名称】 酸素透過性複合膜およびその複合膜を有する電池

(57)【要約】

【目的】 酸素ガスはよく透過し、水蒸気や炭酸ガスの透過を抑制する酸素透過性複合膜およびその複合膜により放電性能のよい空気または燃料電池を提供する。

【構成】 通気性の微細多孔体に溶媒に可溶なフッ素樹脂を塗布して形成したフッ素樹脂膜を複合した複合膜1を、空気取り入れ孔3を有する電池容器の内面とガス拡散を行う酸素極(空気極)1との間に介在させた電池。

- 1 酸素極
- 2 濾水膜
- 3 空気取り入れ孔
- 4 多孔膜
- 11 複合膜



7

なように、本発明による酸素透過性複合膜によれば、中性もしくはアルカリ性の水溶液を電解液とする電池の高負荷から低負荷にわたる広い範囲で優れた実用性能と、優れた耐漏液性、長期貯蔵性を具備させることができるという効果が得られる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例の検討に用いたボタン形空気亜鉛電池の半截側断面図

【図2】複合膜を使用していない従来のボタン形空気亜鉛電池の半截側断面図

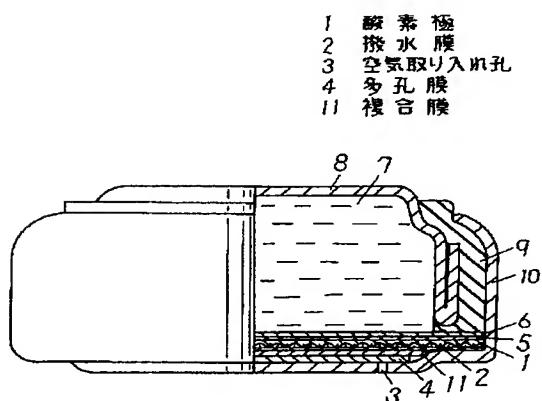
【符号の説明】

- * 1 酸素極（空気極）
- 2 撥水膜
- 3 空気取り入れ孔
- 4 多孔膜
- 5, 6 セパレータ
- 7 負極
- 8 負極容器
- 9 絶縁ガスケット
- 10 正極容器
- 11 複合膜

*

8

【図1】



【図2】

